

ПОВЫШЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФЛОТАЦИИ БЕДНЫХ ТОНКОВКРАПЛЕННЫХ ШЕЕЛИТОВЫХ РУД

© 2019 г. В.А. Игнаткина, Е.Д. Шепета, Л.А. Саматова, В.А. Бочаров

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Институт горного дела (ИГД) ДВО РАН, г. Хабаровск

Статья поступила в редакцию 26.06.19 г., подписана в печать 01.08.19 г.

Изложены результаты исследований повышения контрастности технологических свойств кальцита и шеелита за счет совместного применения жидкого стекла с солями сульфатов алюминия, цинка, железа, магния, смеси жидкого стекла и хлористого кальция, карбоксиметилцеллюлозы натрия (КМЦ), сочетаний олеата натрия с малополярными соединениями (неонол, жирные изоспирты), а также данные по ультразвуковой обработке жидкой фазы и олеата. При флотации мономинеральной фракции кальцита в механической флотомашине наименьшее извлечение кальцита достигается при совместном использовании соли железа (II) и жидкого стекла (3(4) : 1). При флотации бедной шеелитовой руды с высоким карбонатным модулем на водопроводной воде совместное применение жидкого стекла и CaCl₂ снижает флотоактивность кальцита. На оборотной воде добавка хлористого кальция к жидкому стеклу приводит к некоторому росту выхода черного концентрата (с 13,8 до 14,1 %) при значительном снижении извлечения WO₃ в готовый концентрат селекции (с 72,7 до 53,3 %) и ухудшении качества концентрата. Замена жидкого стекла на КМЦ не показало удовлетворительных результатов. УЗ-обработка пульпы, жидкой фазы, собирателя обуславливает некоторое повышение флотоактивности кальцита – возможно, за счет роста температуры жидкой фазы, увеличения доли ионной формы олеата. Использование неонолов в реагентном режиме флотации шеелитсодержащей руды с высоким карбонатным модулем не подтвердило снижения флотоактивности кальцита, полученного при исследовании мономинеральных фракций кальцита, в отличие от жирных изоспиртов, которые позволили получить более качественные концентраты в цикле селекции в сравнении с одним олеатом.

Ключевые слова: флотация, кальцит, изоспирт, неонол, модифицирование, жидкое стекло, карбоксиметилцеллюлоза натрия (КМЦ), ультразвук.

Игнаткина В.А. – докт. техн. наук, доцент, профессор кафедры обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: woda@mail.ru.

Шепета Е.Д. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории проблем переработки минерального сырья (ПМС) Института горного дела (ИГД) ДВО РАН (680000, г. Хабаровск, ул. Тургенева, 51). E-mail: elenashepeta56@mail.ru.

Саматова Л.А. – канд. техн. наук, доцент, зав. лабораторией ПМС, ИГД ДВО РАН. E-mail: samatova_luiza@mail.ru.

Бочаров В.А. – докт. техн. наук, профессор.

Для цитирования: Игнаткина В.А., Шепета Е.Д., Саматова Л.А., Бочаров В.А. Повышение технологических показателей флотации бедных тонковкрапленных шеелитовых руд. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 5. С. 4–13. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-5-4-13.

Ignatkina V.A., Shepeta E.D., Samatova L.A., Bocharov V.A.

Improvement of the technological effects of flotation of lean fine disseminated scheelite ores

The paper describes the results of studying ways to improve the contrast of calcite and scheelite technological properties using water glass combined with aluminum, zinc, iron, magnesium sulphate salts, a mixture of water glass and calcium chloride, sodium carboxymethyl cellulose (CMC), combinations of sodium oleate with low-polar compounds (neonol, fatty isalcohols), liquid phase and oleate ultrasound treatment. The monomineralic fraction of calcite floated by mechanical cell demonstrated that the minimum recovery of calcite is achieved by combining the Fe(II) salt and water glass (3(4) : 1). When floating lean scheelite ore with a high carbonate modulus on domestic water, the combined use of water glass and CaCl₂ reduces the floatability of calcium. Calcium chloride added to water glass on recycling water leads to a certain increase in the rough concentrate yield (13.8 to 14.1 %) with a significant decrease of WO₃ recovery to the finished selection concentrate (72.7 to 53.3 %) and a deterioration in the concentrate quality. Replacement of water glass with CMC did not show satisfactory results. Ultrasonic treatment of pulp, liquid phase, collector leads to a certain increase in the calcite floatability, possibly due to the higher liquid phase temperature and increased proportion of the oleate ionic form. The use of neonols in the reagent scheme of flotation of scheelite-containing ore with a high carbonate modulus found no evidence of a

decrease in the flotability of calcite obtained when studying monomineralic calcite fractions unlike fatty isoalcohols that provided better concentrates in the selection cycle in comparison with a single oleate.

Keywords: flotation, calcite, isoalcohol, neonol, modification, water glass, sodium carboxymethyl cellulose (CMC), ultrasound.

Ignatkina V.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of enrichment and processing of minerals and technogenic raw materials, National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4).

E-mail: woda@mail.ru.

Shepeta E.D. – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher, Laboratory of mineral processing related problems, Institute of Mining Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (FEB RAS) (680000, Russia, Khabarovsk, Turgeneva str., 51).

E-mail: elenashepeta56@mail.ru.

Samatova L.A. – Cand. Sci. (Tech.), head of Laboratory of mineral processing related problems, Institute of Mining of FEB RAS. E-mail: samatova_luiza@mail.ru.

Bocharov V.A. – Dr. Sci. (Tech.), professor.

Citation: Ignatkina V.A., Shepeta E.D., Samatova L.A., Bocharov V.A. Improvement of the technological effects of flotation of lean fine disseminated scheelite ores. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 5. P. 4–13 (In Russ.).

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-5-4-13.

Флотация остается единственным производительным процессом обогащения тонковкрапленных руд. Флотация из бедных руд, содержащих близкие по технологическим свойствам минералы, является весьма трудной задачей. К подобному типу труднообогатимых руд относятся скарновые шеелитсодержащие руды. В СССР была освоена технология переработки бедных молибденошеелитовых руд Тырны-Аузского месторождения, которая включала коллективную сульфидную флотацию с последующей селекцией медно-молибденового концентрата с получением медно-висмутового и молибденового концентратов; из хвостов сульфидной флотации извлекали в пенный продукт черновой шеелитовый концентрат, который направлялся на селекцию по методу Петрова. Цикл селекции включал две пропарки и гравитацию хвостов селекции для улавливания зерен шеелита. Снижение содержания апатита в готовом шеелитовом концентрате достигалось выщелачиванием в соляной кислоте. Схема рудоподготовки включала самоизмельчение и тяжелосреднюю сепарацию для отдельных сортов руды [1–3].

В последнее время бедные шеелитовые руды с высоким карбонатным модулем (соотношение содержания кальция и шеелита) в большей степени вовлекаются в переработку на обогатительной фабрике Приморского ГОКа. Исследования применения радиометрической предконцентрации показали положительные результаты повышения исходного содержания триоксида вольфрама (α_{WO_3}), но наблюдается тенденция сохранения высокого карбонатного модуля вследствие воз-

вращения в питание несортируемого класса руды –10+0 мм [4].

Для улучшения технологических показателей переработки могут быть использованы как новые реагентные режимы, так и энергетические воздействия [5–28].

В статье приведены результаты исследований применения ряда модификаторов, сочетания оксигидрильного ионогенного собирателя и оксигидрильного малополярного собирателя, ультразвуковой обработки с целью увеличения технологических показателей флотации бедных шеелитсодержащих руд с повышенным содержанием кальцита.

Методы и материалы исследований

Исследования выполнены на мономинеральной фракции монофазного кальцита крупностью –71+0 мкм, а также на пробах бедной шеелитсодержащей руды.

Были использованы следующие реагенты: жидкое стекло (активность 35 %); сульфаты железа (II), алюминия, магния, цинка (марки солей – ЧДА); хлорид кальция (марка ЧДА, в технологической лаборатории – ХЧ); олеат натрия (ХЧ) (в технологической лаборатории – омыленная олеиновая кислота Б-115) и карбоксиметилцеллюлоза натрия (КМЦ) марки 55 С; малополярные соединения – жирные изоспирты (эксол-Б), неонол АФ-6. Готовили 0,1 %-ные растворы исходя из 100 %-ной активности реагента. Для корректировки pH в исследованиях с мономинеральной фракцией кальцита применяли NaOH, на руде – Na_2CO_3 . Рабочие растворы жидкого стекла концентрацией 150 мг/л

были приготовлены на дистиллированной воде с $pH_{исх} = 9 \div 9,5$; растворы жидкого стекла с сульфатом металла предварительно готовились в мерной колбе на 100 мл, аликвота жидкого стекла оставалась постоянной, аликвота раствора солей добавлялась для создания соотношения концентраций жидкого стекла и соли от 0,3 до 6; раствор доводился до метки в мерной колбе подготовленной водой с вышеуказанным pH.

Флотацию кальцита проводили в лабораторной механической флотационной машине с камерой 75 мл; масса навески минерала составляла 5 г. Минерал помещался в камеру флотомашин, заливался раствором модификаторов и перемешивался в течение 5 мин; затем подавалась аликвота олеата натрия из расчета создания концентрации в камере 50 мг/л, длительность кондиционирования — 5 мин. Продолжительность флотации составляла 5 мин. После флотации пенный и камерный продукты высушивались и взвешивались; рассчитывался баланс минерала в опыте.

Ультразвуковая обработка скарновой шеелитосульфидной руды выполнена на аппарате УЗДН-2Т, который комплектуется двумя типами излучателей. Рабочая частота — 22 кГц. Среднее значение поглощенной акустической мощности для излучателя — $P_{ак} = 46$ Вт. Паспортные ориентировочные данные интенсивности прибора — $I_{уз} = 2 \div 3$ Вт/см². По экспериментальным данным лаборатории обогащения полезных ископаемых ИГД ДВО РАН (г. Хабаровск), среднее значение интенсивности звука составляет $I_{уз} = 1$ Вт/см².

Результаты, полученные на чистых минералах, апробированы на скарновой шеелитосульфидной руде месторождения Восток-2. Тестирование проведено на навесках руды массой 1 кг; в зависимости от задач в опытах использована водопроводная вода ($pH = 6,5 \div 7,0$) или техническая ($pH = 8,0 \div 8,5$, взвеси — 7,5 г/л, жесткость — 6 мг-экв/л). Измельчение проведено в лабораторной шаровой мельнице, объем камер флотомашин: 3,0—1,0(0,5)—0,25(0,1) л. Применен прием фракцио-

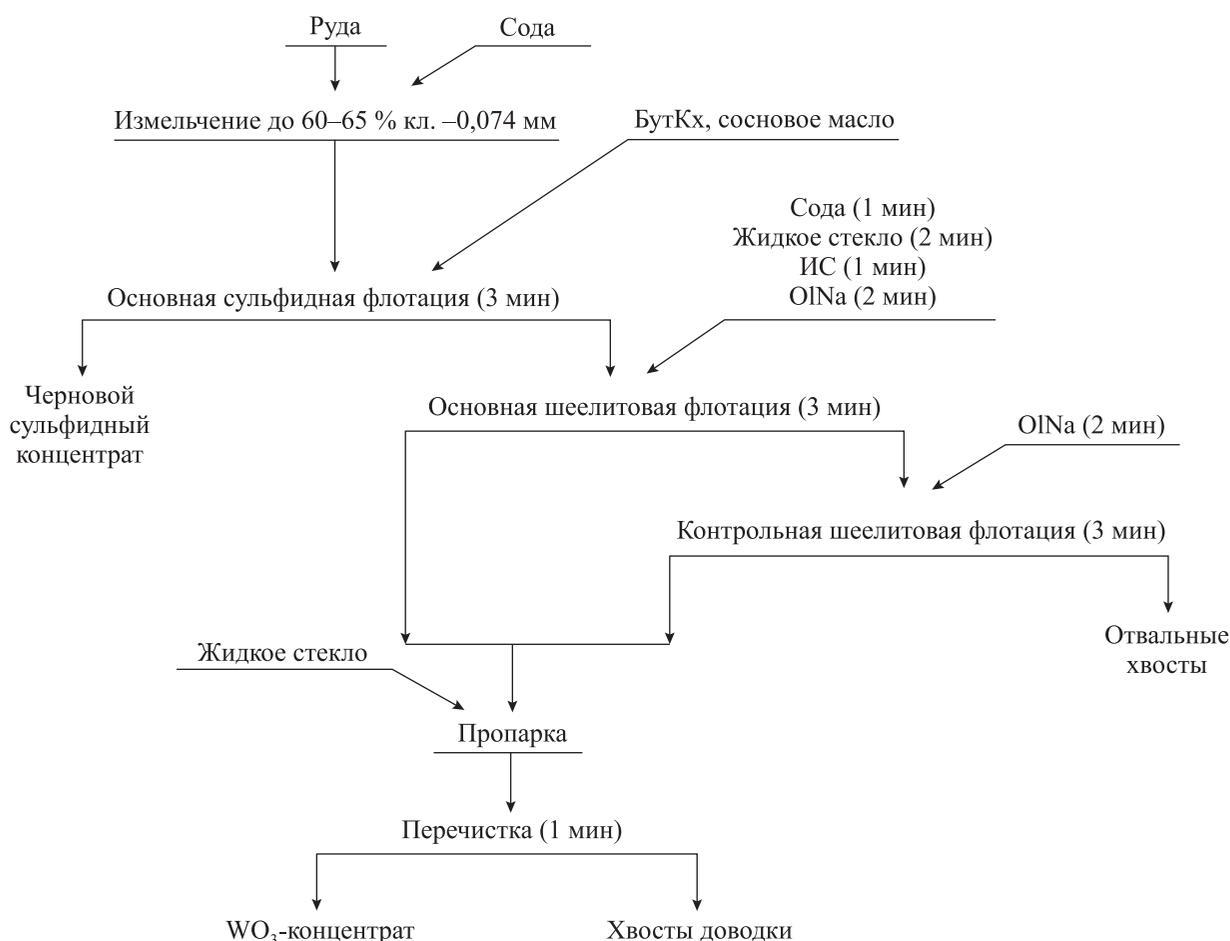


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторных опытов на руде при сочетании олеата и жирных изоспиртов

нирования пенного продукта для сопоставления кинетики флотации с ранее полученными результатами [9].

Пропарка выполнена при $T : Ж = 1 : 1$, содержание твердого в питании пропарки составляло 40–270 г, расход (q) жидкого стекла ($C_{исх} = 27,5 \%$) изменялся от 1 до 20 кг/т, температура — $75 \div 90 \text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность пропарки пульпы в среде жидкого стекла на водяной бане — 1 ч.

На рис. 1 приведена схема флотационных опытов сочетания олеата и жирных изоспиртов с указанием времени кондиционирования и флотации.

Результаты и их обсуждение

Модификаторы

Для повышения депрессирующего действия жидкого стекла исследованы соли поливалентных металлов и хлорид кальция. На мономинеральной фракции кальцита изучены сульфаты алюминия, магния, железа (II) и цинка. На рис. 2 показано изменение флотоактивности кальцита при совместном использовании жидкого стекла и сульфатов металлов.

Извлечение кальцита олеатом натрия (50 мг/л) составляет 99 %, предварительное кондиционирование с жидким стеклом (150 мг/л, что соответствует расходу 3 кг/т) снижает извлечение кальцита до 55–58 %. Как видно из рис. 2, наименьшее извлечение кальцита достигается при совместном использовании соли железа (II) и жидкого стекла (3(4) : 1). С ростом концентрации сульфатных солей металлов в смеси с жидким стеклом фло-

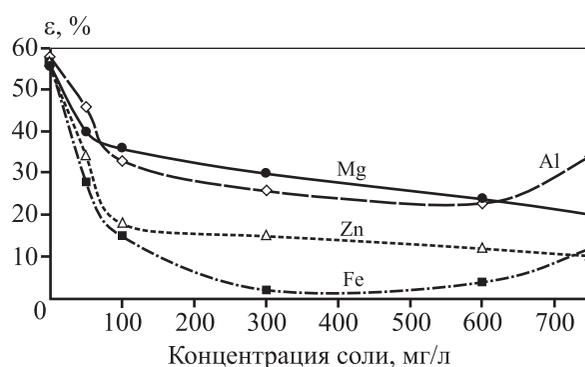


Рис. 2. Влияние вида композиции жидкого стекла с солями поливалентных металлов на флотоактивность кальцита при постоянной концентрации олеата натрия (50 мг/л)

тоактивность кальцита снижается, что, вероятно, связано в большей степени с непродуктивным расходом олеата за счет образования объемных соединений олеата металла.

В табл. 1 приведены данные о влиянии на показатели обогащения шеелитового концентрата дополнительной подачи к жидкому стеклу модификатора CaCl_2 при использовании водопроводной (ВВ) и оборотной (ОВ) воды (содержание в руде WO_3 — 0,67 %, CaCO_3 — 18 %, карбонатный модуль — 21).

Отсутствие жидкого стекла в коллективном цикле флотации не позволяет выделить качественный концентрат (опыт 1, табл. 1). С повышением расхода олеата (250 + 50 г/т) в отсутствие жидкого стекла отмечен еще больший рост выхода чернового коллективного концентрата до 31,5 % с увеличением извлечения в него WO_3 до 88,8 % и кальцита

Таблица 1

Влияние жидкого стекла и смеси жидкого стекла с CaCl_2 на показатели обогащения шеелитового концентрата на водопроводной (ВВ) и оборотной (ОВ) воде (Na_2CO_3 — 2 кг/т, стандартный расход жидкого стекла — 0,35 кг/т, OINa — 100 + 50 г/т)

Расход $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CaCl}_2$, кг/т	Тип воды	Черновой коллективный концентрат				Шеелитовый концентрат		Пропарка в среде Na_2SiO_3		
		γ , %	β , %		ϵ , %		β , %	ϵ , %	$C_{ост}$, %	Расход (q), кг/т
			WO_3	CaCO_3	WO_3	CaCO_3				
0	ВВ	24,21	2,40	25,88	86,25	42,10	31,37	75,88	3,91	13,0
0,35	ВВ	25,98	2,77	24,50	87,57	42,78	54,23	80,27	4,0	15,1
2	ВВ	19,63	2,92	24,60	85,25	32,33	59,00	75,64	4,7	12,7
2 + 2	ВВ	7,16	7,83	20,73	83,29	9,91	64,84	74,51	4,7	4,8
2	ОВ	13,81	3,53	20,70	73,58	21,46	63,24	72,65	4,8	7,6
2 + 2	ОВ	14,14	2,38	25,42	57,43	24,50	30,04	53,31	2,88	2,0

Примечание. γ — выход продукта; β — содержание компонента; ϵ — извлечение компонента.

до 51,98 %; кондиционный шеелитовый концентрат не получен ($\beta_{\text{WO}_3} = 29,67 \%$ при $\epsilon_{\text{WO}_3} = 74,18 \%$) при более жестких условиях пропарки ($C_{\text{ост}} = 4,5 \%$).

Эффект совместного применения жидкого стекла и хлорида кальция зависит от состава жидкой фазы. На водопроводной воде увеличение расхода жидкого стекла в основном цикле приводит к снижению выхода черного концентрата в 1,3 раза при падении извлечения шеелита в черновой концентрат на 2,3 % и в концентрат селекции на 4,6 %, но при устойчивом сохранении кондиционного качества концентрата. Совместное использование жидкого стекла и CaCl_2 для повышения депрессирующего действия Na_2SiO_3 уменьшает выход черного концентрата в 3,6 раза при увеличении извлечения в отвальные хвосты WO_3 и CaCO_3 соответственно на 4,3 и 5,8 %. На оборотной воде добавка хлористого кальция к жидкому стеклу влечет некоторый рост выхода черного концентрата (с 13,8 до 14,1 %) при значительном снижении извлечения шеелита в концентрат селекции (с 72,7 до 53,3 %) и ухудшении качества концентрата.

В табл. 2 представлены результаты серии опытов на пробе бедной шеелитовой руды по влиянию подачи КМЦ в основную коллективную флотацию, в перечистку черного концентрата, а также в пропарку на показатели флотации основного шеелитового цикла и цикла селекции.

При высоком карбонатном модуле (232) пробы шеелитовой руды стандартный реагентный режим с жидким стеклом, реагентный режим с заменой жидкого стекла на КМЦ в основном цикле флотации сопровождаются ростом выхода черного концентрата при снижении его каче-

ства. Дополнительная подача КМЦ в пропарку не позволяет получить кондиционные концентраты в цикле селекции.

Ультразвуковая обработка

Применение ультразвука при флотации окисленных минералов предполагает получение положительного эффекта за счет диспергирования шламистых частиц, повышения дисперсности мыл жирных кислот, кавитационного эффекта. В табл. 3 показаны результаты флотации с ультразвуковой обработкой (УЗО) жидкой фазы; показатели обогащения приведены от питания основной шеелитовой флотации (содержание WO_3 — 0,78 %, CaCO_3 — 8,8 %, продолжительность обработки — 5 мин).

Ультразвуковая обработка воды, используемой в процессе, привела к некоторой интенсификации флотоактивности кальцита — извлечение кальцита в питание пропарки для водопроводной воды возросло с 71,4 до 80,3 % (прирост 8,9 %), а для оборотной — с 69,4 до 71,3 % (прирост 1,9 %).

Флотационное поведение шеелита в этих условиях нестабильно. На водопроводной воде падение извлечения в питание пропарки произошло за счет снижения эффективности перечисточной операции. На «озвученной» оборотной воде прирост извлечения в питание пропарки составил 5,5 %, из них 45 % обусловлены сокращением распределения шеелита в отвальные хвосты основного цикла, а 55 % связаны с повышением эффективности флотации в перечистке. Конечные показатели обогащения на оборотной воде после УЗО соответствуют показателям стандартного опыта на водопро-

Таблица 2

Влияние КМЦ на показатели обогащения

(Na_2CO_3 — до pH = 10,0÷10,5, $\text{OINa} = 100 + 20$ г/т; $\alpha_{\text{WO}_3} = 0,104 \%$; $\alpha_{\text{CaCO}_3} = 30,0 \%$)

Расход в основной флотации и в перечистке, г/т	Черновой коллективный концентрат				Шеелитовый концентрат		Пропарка		
	$\gamma, \%$	$\beta, \%$		$\epsilon, \%$		$\beta, \%$	$\epsilon, \%$	$C_{\text{ост}}^{\text{Na}_2\text{SiO}_3}, \%$	Расход КМЦ, г/т
		WO_3	CaCO_3	WO_3	CaCO_3				
Na_2SiO_3 150 + 150	17,8	0,42	86,4	67,3	52,4	18,25	57,0	3	0
КМЦ 5 + 0	32,7	0,232	91,2	75,9	99,4	0,335	63,8	3	10
КМЦ 10 + 2	25,5	0,387	97,3	94,9	82,7	17,69	68,0	3	5
КМЦ 20 + 5	19,2	0,335	86,0	61,8	56,7	11,12	76,4	3	10

Таблица 3

Показатели обогащения шеелита и кальцита из руды после ультразвуковой обработки

Продукт озвучивания	Шеелитовый концентрат основного цикла			Питание пропарки			Отвальные хвосты	
	γ , %	WO_3		γ , %	$WO_3/CaCO_3$		WO_3	
		β , %	ϵ , %		β , %	ϵ , %	β , %	ϵ , %
Без УЗО								
ВВ	19,59	3,78	94,85	17,95	$\frac{4,05}{35,0}$	$\frac{93,17}{71,4}$	0,05	5,15
ОВ	27,61	2,62	92,70	16,03	$\frac{4,35}{38,1}$	$\frac{87,88}{69,4}$	0,08	7,30
УЗО								
ВВ	21,85	3,30	95,01	19,90	$\frac{3,63}{35,5}$	$\frac{92,61}{80,3}$	0,05	5,00
ОВ	22,35	3,28	95,16	15,45	$\frac{4,65}{40,6}$	$\frac{93,37}{71,3}$	0,048	4,84
Пульпа флотации (ВВ)	20,23	3,65	95,86	10,70	$\frac{5,32}{46,6}$	$\frac{73,85}{56,7}$	0,04	4,14
Олеат натрия (ВВ)	18,57	3,93	94,70	10,45	$\frac{5,85}{51,1}$	$\frac{79,58}{60,7}$	0,05	5,30

Таблица 4

Результаты влияния УЗО на показатели пропарки

Наименование продуктов	Стандартный опыт			УЗО питания пропарки		
	γ , %	β_{WO_3} , %	ϵ_{WO_3} , %	γ , %	β_{WO_3} , %	ϵ_{WO_3} , %
Шеелитовый концентрат	0,67	54,70	50,99	$\frac{0,63}{0,65^*}$	$\frac{55,82}{54,7^*}$	$\frac{49,07}{49,37^*}$
Промпродукт	2,33	9,16	29,53	1,93	11,02	29,56
Хвосты доводки	36,95	0,21	10,59	31,51	0,28	12,24
Слив	2,79	0,65	2,51	2,95	0,62	2,53
Итого питание цикла селекции	42,75	1,58	93,62	37,03	1,82	93,41
Отвальные хвосты	51,48	0,058	4,14	56,00	0,055	4,27
Сульфидный концентрат	5,78	0,28	2,24	6,97	0,240	2,32
Руда	100	0,722	100	100	0,721	100
Условия пропарки: $C_{ост} = 4,1\%$, $q_{Na_2SiO_3} = 28$ кг/т			Условия УЗО: $\tau = 5$ мин, $V = 100$ мл, $t = 48,8$ °С, $C_{ост} = 4,5\%$, $q_{Na_2SiO_3} = 24$ кг/т			

* Расчетные данные для качества стандартного опыта.

водной воде, — ультразвуковая обработка позволила исключить негативное влияние состава обогатительной воды.

Обработка олеата натрия и пульпы флотации основного цикла на водопроводной воде перед подачей реагентов если и обеспечила некоторый

прирост извлечения WO_3 в концентрат основного цикла, то в перераспределении шеелит в существенной степени перераспределился в промпродукт. При этом степень концентрации в питании селекции возросла: по кальциту — с 4,0 до 5,8, по шеелиту — с 5,2 до 7,5.

Таблица 5
**Влияние продолжительности УЗО
 на температуру воды**

Время УЗО, мин	Температура, °С		
	V = 250 мл		V = 100 мл
	Водопроводная вода	Оборотная вода	Оборотная вода
0	22,0	20,1	20,1
2	26,4	23,3	32,3
4	33,0	23,6	44,2
6	38,1	26,2	47,2
10	44,8	33,5	68,6
15	56,7	52,2	75,5

УЗО в цикле селекции чернового концентрата активизировала флотируемость кальцита, возросли потери шеелита с хвостами селекции. В табл. 4 приведены результаты УЗО питания пропарки перед подачей жидкого стекла.

При сопоставимом качестве концентрата снижение извлечения шеелита в конечный концентрат на обработанном ультразвуком питании селекции составляет 1,6 %.

Акустические колебания приводят к разогреву раствора проб, поэтому было исследовано влияние продолжительности УЗ-обработки водопроводной и оборотной воды (табл. 5).

Температура и pH раствора при УЗО зависят от состава воды, продолжительности обработки и объема воды. Повышение температуры обуславливает рост кинетики химических реакций, протекающих как в жидкой фазе, так и на поверхности минералов, доля ионной формы олеата увеличивается, что и приводит к интенсификации флотации кальцита, для извлечения которого определяющей является концентрация ионной формы [1, 9, 11].

Сочетание олеата и малополярных соединений

Олеат и неонол АФ-6. Тестовые исследования на карбонатно-шеелитовой руде (содержание WO_3 — 0,55 %, $CaCO_3$ — 20,5 %, карбонатный модуль — 30) по изучению влияния на качество концентрата комбинации олеата натрия и малополярного соединения ненола выполнены в широком диапазоне суммарного расхода собирателей (110—500 г/т) при разных соотношениях собирателей в комбинации и разных способах подачи реагентов в пульпу.

Точка подачи ненола в гетерогенную систему пульпы повлияла на скорость флотации кальцита. Первоочередная подача ненола при кондиционировании с реагентом 2 мин привела к росту удельной скорости флотации кальцита в черновой шеелитовой концентрат с $0,013 \text{ мин}^{-1}$ (индивидуально олеат) до $0,037 \text{ мин}^{-1}$; при совместной подаче олеата и ненола удельная скорость флотации кальцита составила $0,016 \text{ мин}^{-1}$. На смеси олеата и ненола более высокое качество конечного концентрата получено при жестких условиях пропарки: расход жидкого стекла в пропарку — 19,1 кг/т, его остаточная концентрация — $5 \div 6 \%$, $t = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 60 \text{ мин}$. При первоочередной подаче ненола (суммарный расход собирателей — 320 г/т, доля ненола — 28 %) получено качество концентрата 31,9 %, извлечение 83,5 %, индивидуально на олеате натрия (280 г/т) эти показатели составили соответственно 51,4 и 85,6 %, при снижении расхода олеата в комбинации на 70 г/т содержание WO_3 в конечном концентрате было 48,5 % при извлечении 81,8 %.

При высоких остаточных концентрациях жидкого стекла в пропарке может наблюдаться обильное пенообразование в перемешивающих аппаратах селекции (пена объемная, устойчивая, с крупными мыльными пузырями), вследствие чего даже в жестких условиях пропарки качество концентрата снижается за счет активизации выноса тонкого кальцита. На смеси олеата и ненола изучено влияние снижения температуры пропарки (до $75\text{--}77 \text{ }^\circ\text{C}$), уменьшения расхода жидкого стекла (до $5\text{--}8 \text{ кг/т}$) и его остаточной концентрации (до $2,8\text{--}4,0 \%$) на качество концентрата и потери шеелита. В этих условиях при расходе собирателя олеата натрия 250 г/т получены качество шеелитового концентрата селекции 38 % и извлечение 84,4 %, а на смеси олеата и ненола при соотношении 1 : 1 — соответственно 36,7 и 76,2 %; таким образом, при более мягких условиях процесса пропарки потери шеелита возросли, кондиционные шеелитовые концентраты не получены как с одним олеатом, так и при совместном использовании олеата и ненола. Кондиционные концентраты выделены при увеличении расхода жидкого стекла в основную флотацию до 1500 г/т, но извлечение шеелита составило 78—70 %.

Олеат и жирные изоспирты. Возможность повышения показателей флотации бедной шеелитовой руды с высоким карбонатным модулем, равным 97, получена при использовании сочетания олеата

Таблица 6

Влияние жирных изоспиртов (ИС) на показатели обогащения
(Na_2CO_3 – до pH = 10,0–10,5; OINa – 100 + 20 г/т; $\alpha_{\text{WO}_3} = 0,12\%$, $\alpha_{\text{CaCO}_3} = 14,50\%$)

Расход в основной флотации, г/т		Черновой коллективный концентрат				Шеелитовый концентрат			Пропарка Na_2SiO_3		τ, мин	
		γ, %	β, %		ε, %		γ, %	β, %	ε, %	$C_{\text{ост}}$, %		t, °C
Na_2SiO_3	ИС		WO_3	CaCO_3	WO_3	CaCO_3					WO_3	
400	0	15,05	0,65	56,3	81,0	58,4	1,66	26,56	67,8	3,5	87–89	60
300	50	19,32	0,57	50,8	91,8	67,9	1,51	27,6	73,3	3,0	73–75	30
200	50	22,31	0,5	47,6	93,0	73,7	0,81	42,85	69,8	2,5	73–75	30
100	50	24,4	0,46	46,2	93,5	78,0	1,34	29,69	86,45	3,0	73–75	30

и жирных изоспиртов (табл. 6). Наилучшее соотношение между олеатом и изоспиртом 2 : 1 (мас.) установлено ранее [19]. Опыты выполнены в открытом цикле на водопроводной воде (см. рис. 1).

Как видно из табл. 6, добавка изоспиртов в основную флотацию повышает извлечение кальциевых минералов при снижении содержаний кальцита (в 1,2 раза) и шеелита (в 1,4 раза). Качество шеелитового концентрата в цикле доводки зависит от концентрации жидкого стекла и температуры пропарки. Более качественные концентраты получены при мягких условиях пропарки (более низкая температура и меньшая продолжительность). Жирные изоспирты (товарной марки «Эксол-Б») были внедрены на Тырнаузской обогатительной фабрике для переработки бедных шеелитовых руд, характерной особенностью вещественного состава которых является высокий карбонатный модуль, что позволило повысить технологические показатели шеелитового цикла [19].

Ранее нашими исследованиями были установлены различия в механизме действия жирных изоспиртов и неанола с поверхностью кальцита [9, 10], что обеспечивает эффективность действия жирных изоспиртов по сравнению с оксиэтилированными фенолсодержащими соединениями.

Выводы

1. Повышение показателей флотации бедных тонковкрапленных шеелитовых руд с высоким карбонатным модулем за счет совершенствования реагентного режима остается наиболее перспективным направлением.

2. Ультразвуковая обработка разных продуктов флотации приводит к снижению извлечения три-

оксида вольфрама в готовый концентрат при некоторой активизации флотации кальцита.

3. Увеличение расхода жидкого стекла в основном цикле до 1,2–2,0 кг/т позволяет выделить кондиционный концентрат из руд с высоким карбонатным модулем с повышением дополнительных потерь шеелита с отвальными хвостами. Добавка хлористого кальция к жидкому стеклу в условиях водооборота приводит к 20 %-ному падению извлечения шеелита при отсутствии кондиционного концентрата.

4. Применение жирных изоспиртов в комбинации с олеатом обеспечивает получение концентратов с более высоким качеством в мягких условиях пропарки.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 17-05-00241.

Авторы выражают благодарность коллективу исследовательской лаборатории обогатительной фабрики Приморского ГОКа (пос. Восток, Приморский кр.) за содействие при выполнении технологических исследований.

Литература/References

1. Барский Л.А., Кононов О.В., Ратмирова Л.И. Селективная флотация кальцийсодержащих минералов. М.: Недра, 1979.
Barsky L.A., Kononov O.V., Ratmirova L.I. Selective flotation of calcium-bearing minerals. Moscow: Nedra, 1979 (In Russ.).
2. Полькин С.И., Адамов Э.В. Обогащение руд цветных металлов. М.: Недра, 1983.
Polkin S.I., Adamov E.V. Mineral processing of non-ferrous metals. Moscow: Nedra, 1983 (In Russ.).
3. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. Технология обогаще-

- ния полезных ископаемых. Т. 1. М.: Руда и металлы, 2007.
- Bocharov V.A., Ignatkina V.A.* Mineral processing technology. Vol. 1. Moscow: Ruda i metally, 2007 (In Russ.).
4. *Шепета Е.Д., Саматова Л.А., Воронова О.В.* Перспективные направления развития технологий обогащения вольфрамсодержащих руд и техногенных образований. *Горн. журн.* 2018. No. 10. С. 67–71.
Shepeta E.D., Samatova L.A., Voronova O.V. Prospective trends in the development of mineral processing technologies for tungsten-containing ores and technogenic formations. *Gornyi zhurnal.* 2018. No. 10. P. 67–71 (In Russ.).
 5. *Bo F., Xianping L., Jingjing W., Pengcheng W.* The flotation separation of scheelite from calcite using acidified sodium silicate as depressant. *Miner. Eng.* 2015. Vol. 80. P. 45–49.
 6. *Shi Q., Feng Q., Zhang G., Deng H.* A novel method to improve depressants actions on calcite flotation. *Miner. Eng.* 2014. Vol. 55. P. 186–189.
 7. *Kupka N., Rudolph M.* Froth flotation of scheelite. A review. *Int. J. Mining Sci. Technol.* 2018. Vol. 28. Iss. 3. P. 373–384. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijmst.2017.12.001>.
 8. *Рязанцева М.В., Бунин И.Ж., Копорулина Е.В.* Использование импульсных энергетических воздействий для модифицирования структурно-функционального состояния поверхности и технологических свойств кальцийсодержащих минералов. *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых.* 2016. No. 6. С. 134–141.
Ryazantseva M.V., Bunin I.Zh., Koporulina E.V. Impulse energy inputs to modify subsurface structure and functions and process properties of calcium-bearing minerals. *J. Miner. Sci.* 2016. Vol. 52. No. 6. P. 1168–1175. <https://doi.org/10.1134/S106273911606170X>.
 9. *Игнаткина В.А., Усиченко С.Д., Милович Ф.О.* Влияние неионогенных оксигидрильных соединений и их смесей с олеатом на флотоактивности кальцита. *Горн. инф.-анал. бюл.* 2018. No. 5. С. 169–179. DOI: 10.25018/0236-1493-2018-10-0-169-179.
Ignatkina V.A., Usichenko S.D., Milovich F.O. Effect of nonionic oxyhydril compounds and their mixtures with oleate on flotation activity of calcite. *Mining Inform. Anal. Bull.* 2018. Vol. 5. P. 169–179. DOI: 10.25018/0236-1493-2018-10-0-169-179 (In Russ.).
 10. *Шепета Е.Д., Игнаткина В.А., Саматова Л.А.* Повышение контрастности свойств кальцийсодержащих минералов при флотации шеелит-карбонатных руд. *Обогащение руд.* 2017. No. 3. С. 41–49. DOI: 10.17580/or.2017.03.07.
Shepeta E.D., Ignatkina V.A., Samatova L.A. Calcium minerals properties contrast increase in scheelite-carbonate ores flotation. *Obogashchenie rud.* 2017. No. 3. P. 41–49. DOI: 10.17580/or.2017.03.07 (In Russ.).
 11. *Liu Ch., Feng Q., Zhang G., Chen W., Chen Y.* Effect of depressants in the selective flotation of scheelite and calcite using oxidized paraffin soap as collector. *Int. J. Miner. Process.* 2016. Vol. 157. P. 210–215.
 12. *Mohamed A.M. Abdall, Huiqing Peng, Hussein A. Younus, Di Wu, Leena Abusin, Hui Shao.* Effect of synthesized mustard soap on the scheelite surface during flotation. *Colloids Surf. A.* 2018. Vol. 548. P. 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.01.055>.
 13. *Ignatkina V.A., Shepeta E.D., Samatova L.A., Milovich F.O.* Flotation of a sheelite-carbonate ore with wide range of carbonate module. In: *Proc. 29th Intern. Mineral Processing Congress IMPC 2018* (Moscow, 17–21 Sept. 2018). Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2019. P. 1014–1025.
 14. *Foucaud Y., Filippova I.V., Filippov L.O.* Investigation of the depressants involved in the selective flotation of scheelite from apatite, fluorite, and calcium silicates: Focus on the sodium silicate/sodium carbonate system. *Powder Technol.* 2019. Vol. 352. P. 501–512. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.04.071.
 15. *Deng L., Zhao G., Zhong H., Wang S., Liu G.* Investigation on the selectivity of N-((hydroxyamino)-alkyl) alkylamide surfactants for scheelite/calcite flotation separation. *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. Vol. 33. P. 131–141. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.09.027.
 16. *Gao Z., Bai D., Sun W., Cao X., Hu Y.* Selective flotation of scheelite from calcite and fluorite using a collector mixture. *Miner. Eng.* 2015. Vol. 72. P. 23–26. DOI: 10.1016/j.mineng.2014.12.025.
 17. *Filippov L.O., Filippova I.V., Lafhaj Z., Fornasiero D.* The role of a fatty alcohol in improving calcium minerals flotation with oleate. *Colloids Surf. A.* 2019. Vol. 560. P. 410–417. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.10.022.
 18. *Hanumantha Rao K., Forssberg K.S.E.* Mixed collector systems in flotation. *Int. J. Miner. Process.* 1997. Vol. 51. Iss. 1–4. P. 67–79.
 19. *Filippov L.O., Shokhin V.N., Yenbaeva L.I., Ignatkina V.A.* Improvement of engineering data for flotation of scheelite using combination of sodium oleate and Exol-B. *Tsvetnye Metally.* 1993. No. 1. P. 60–64.
 20. *Gao Y., Gao Z., Sun W., Yin Z., Wang J., Hu Y.* Adsorption of a novel reagent scheme on scheelite and calcite causing an effective flotation separation. *J. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 512. P. 39–46. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.10.045.
 21. *Filippov L.O., Foucaud Y., Filippova I.V., Badawi M.* New reagent formulations for selective flotation of scheelite from a skarn ore with complex calcium minerals gangue.

- Miner. Eng.* 2018. Vol. 123. P. 85–94. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.05.001.
22. *Atademir M.R., Kitchener J.A., Shergold H.L.* The surface chemistry and flotation of scheelite. II. Flotation «collectors». *Int. J. Miner. Process.* 1981. Vol. 8. Iss. 1. P. 9–16. DOI: 10.1016/0301-7516(81)90003-X.
 23. *Chun B.J., Lee S.G., Choi J.I., Jang S.S.* Adsorption of carboxylate on calcium carbonate (1014) surface: Molecular simulation approach. *Colloids Surf. A.* 2015. Vol. 474. P. 9–17. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.03.003.
 24. *Cooper T.G., De Leeuw N.H.* A computer modeling study of the competitive adsorption of water and organic surfactants at surfaces of the mineral scheelite. *Langmuir.* 2004. Vol. 20. Iss. 10. P. 3984–3994. DOI: 10.1021/la049796w.
 25. *Deng L., Zhao G., Zhong H., Wang S., Liu G.* Investigation on the selectivity of N-((hydroxyamino)-alkyl) alkylamide surfactants for scheelite/calcite flotation separation. *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. Vol. 33. P. 131–141. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.09.027.
 26. *Gao Z.-Y., Sun W., Hu Y.-H., Liu X.-W.* Surface energies and appearances of commonly exposed surfaces of scheelite crystal. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China (Engl. Ed.).* 2013. Vol. 23. Iss. 7. P. 2147–2152. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62710-7.
 27. *Gao Z., Sun W., Hu Y.* New insights into the dodecylamine adsorption on scheelite and calcite: An adsorption model. *Miner. Eng.* 2015. Vol. 79. No. 4664. P. 54–61. DOI: 10.1016/j.mineng.2015.05.011.
 28. *Marinakos K.I., Kelsall G.H.* The surface chemical properties of scheelite (CaWO₄). II. Collector adsorption and recovery of fine scheelite particles at the iso-octane/water interface. *Colloids Surf.* 1987. Vol. 26. P. 243–255. DOI: 10.1016/0166-6622(87)80119-1.